

001353113

WPI Acc No: 1975-02733W/197502

Thiazol benzimidazole derivs prepn. - by reacting
2-mercaptobenzimidazoles with acid anhydrides

Patent Assignee: YOSHITOMI PHARM IND KK (YOSH)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 49095997	A	19740911				197502 B
JP 80044755	B	19801113				198050

Priority Applications (No Type Date): JP 7310463 A 19730124

Abstract (Basic): JP 49095997 A

Plant growth regulating thiazolobenzimidazole derivs. (I; R₁, R₂ = H, halo, lower alky, lower alkoxy; A = CH:CH, CHR₃CH₂ (R₃ = active groups) are prepd. by reacting 2-mercaptobenzimidazoles (22) with acid anhydrides (III) In an example refluxing 30 g 2-mercaptobenzimidazole with 19.5 g maleic anhydride in dioxane 24 hr. gave 29.1 g I (R₁ = R₂ = H). Also the following I were prepd. (R₁, R₂ given) : 6 (or 7) - Cl, H; MeO, and 6 (or 7) - Me, H.

Derwent Class: C02

International Patent Class (Additional): A01N-043/90; C07D-513/04



⑬

⑬ 日本国特許庁

公開特許公報

特 許 願 (2) (後記号ナシ)

昭和 48 年 1 月 24 日

特許庁長官 三 宅 幸 次 殿

1. 発明の名称

新規なチアゾロベンズイミダゾール誘導体の製造法

2. 発明者

住 所 大分県中津市大字島田字横堂 155-1
氏 名 奥 香 賀 寛

(独) 1 頁

3. 特許出願人

住 所 大分県中津市平野町 3 丁目 35 番地
名 称 吉 富 製 薬 株 式 会 社
(672) 代 表 者 不 敏 泰

4. 代 理 人 甲 541

住 所 大阪府東区平野町 3 丁目 35 番地
吉 富 製 薬 株 式 会 社 内
氏 名 弁 理 士 (6630) 高 宮 城 勝

5. 添付書類の目録

- (1) 明 細 書 1 通
- (2) 要 任 状 1 通
- (3) 特許願副本 1 通

①特開昭 49 - 95997

④公開日 昭49.(1974) 9. 11

②特願昭 48 - 10463

②出願日 昭48.(1973) 1. 24

審査請求 未請求 (全 4 頁)

庁内整理番号

⑤日本分類

6736 44

16 E621

6647 49

30 F371.222

7167 49

30 F932

明 細 書

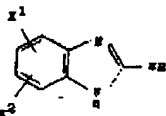
1. 発明の名称

新規なチアゾロベンズイミダゾール誘導体の製

2. 発明の要旨

2. 特許願本の範囲

一般式



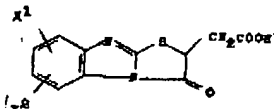
で表わされる 2-メルカプトベンズイミダゾール

化合物と一般式



で表わされる硫黄化合物を反応させることを特徴と

する一般式



で表わされるチアゾロベンズイミダゾール誘導体
の製造法。

上記式中 X^1 , X^2 はそれぞれ水素、ハロゲン、

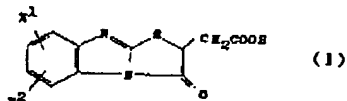
低級アルキルまたは低級アルコキシをなし、 X^3 は

$-CH_2-CH_2-$ または $-CH_2-CH_2-$ を示し、ここで X

は硫黄基である。

1. 発明の要旨を説明

本発明は一般式



(1)

(式中 X^1 , X^2 はそれぞれ水素、ハロゲン(フ

ッ素、塩素、臭素、ヨウ素)、低級アルキル(メ

チル、エチルなど)または低級アルコキシ(メト

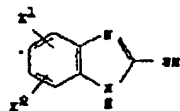
キル、エトキシなど)を示す。)

で表わされる新規なチアゾロベンズイミダゾール

誘導体の製造法に関する。

本発明方法によれば、一般式(Ⅰ)の化合物は、

一般式



(II)

〔式中 R^1 、 R^2 は前述のとおり〕

で表わされる1-ノルカプトベンズイミダゾール化合物と一般式



(III)

〔式中Aは $-CH=CH-$ または $-CH_2-CH_2-$ を示し、

ここでYは水素、メチル、エチル、オキシ、

フェトリル、エチル、オキシなどの活性基を示す。〕

で表わされる炭素化合物を反応させることにより製造される。

反応は無酸素あるいは不活性ガス(ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、エタレ

特開 昭49-95997(2)
ングリロールジノルエーテル、ジエチレングリ

コールジノルエーテル等のエーテル類、ジノルホルムアミド、ジノルアセトアミド、ヘキサノルホルムアミド等のアミド類、アセトン、ノルエチルケトン、ノルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、ギ酸、酢酸、酪酸等のカルボン酸類、リン酸、ポリリン酸、ベンゼン、トルエン、キレレン、クノン、リグロイン等の炭化水素類、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロルエタン等のハロゲン化炭化水素類等またはこれら

の混合溶媒)中で行なわれる。
反応に際しては、ナトリウムノルアト、カリウムエチラート、活性ソーダ、活性カリ、炭酸カリ、炭酸ソーダ、重炭酸カリ、重炭酸ソーダ、重炭酸カルシウム、トリステルアミン、ピリジン、キノ

リン、1-ノルホルムリン等の脱酸剤を用いてもよく、またノルカプトベンズイミダゾールをあらかじめ金属塩(ソーダ塩、カリウム塩、リチウム塩、銅塩、亜鉛等)として、反応に供してもよい。反応温度は室温から150℃付近で、反応時間は数時間から数十時間程度である。

得られる化合物は必要に応じて、ナトリウム、カリウム、銅、鉛、カルシウム、バリウム、トリノルアミン、ピリジン、キノリン等との有機塩、無機塩として単離精製しても良い。

かくして得られる化合物(Ⅰ)は植物生長調節作用を有し、農薬として有用である。

以下に実施例を示して、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例1

1-カルボキシノル-2-オキソ-2,3-ジヒドロ-4アゾ(1,2-エ)ベンズイミダゾールの製造

方法1

1-ノルカプトベンズイミダゾール30g、無水マレイン酸15.6gをジオキサン140ccに加え、24時間還流した。反応液を室温に冷却すると、黄色結晶2.6gを得た。母液を水14に注ぐと、さらに1.9gの結晶を得た。両結晶を合わせ、乾燥より再結晶すると、融点207~209℃(分解)〔無色の固体に変化〕を示す炭酸化合物2.1gを黄色結晶性粉末として得た。

方法2

1-ノルカプトベンズイミダゾール10gをジノルホルムアミド200ccに溶解し、かくはん下に、無水マレイン酸5.6gを含むジノルホル

ルムアミド溶液 10 ml を 2 時間静置して固下し、
40 時間かくはんした。炭素色透明の反応液を濃
縮し、得られた褐色結晶を溶媒より分別結晶する
と、原料 2-ノルカプトベンズイミダゾール 4.0
g と炭素化合物 2.2 g を得た。

方法 1

2-ノルカプトベンズイミダゾール 1.4 g、2-
ブロマロハク酸無水物 1.4 g、炭酸カリ 2.9 g
をジオキサン 100 ml に加え、60 時間かくはん
反応した。熱時不溶物を析出し、溶液を室温まで
冷却した後、水 1 ml に注ぎ、析出する結晶を溶媒
から再結晶すると、炭素化合物 1.6 g を得た。

方法 2

2-ノルカプトベンズイミダゾール 2.0 g、無
水マレイン酸 2.0 g をよく混和し、封管中で 12
0-140°C に 6 時間保った。得られた固型物を

特開 昭 49-95997 (3)
時間から再結晶すると、炭素化合物 1.3 g を得た。

前記実施例と同様な方法により、次の化合物が
製造される。

⑤ 2-カルボキシルノタル-6-(または 7-)
クロロ-3-オキソ-2, 3-ジヒドロチアゾ
ロ[3, 2-a]ベンズイミダゾール、融点 17
6-178°C (分解)

⑥ 2-カルボキシルノタル-6, 7-ジノトケレ
-3-オキソ-2, 3-ジヒドロチアゾロ[3
, 2-a]ベンズイミダゾール、融点 220°C 以
上

⑦ 2-カルボキシルノタル-6-(または 7-)
ノタル-3-オキソ-2, 3-ジヒドロチアゾ
ロ[3, 2-a]ベンズイミダゾール。

代理人 弁護士 高宮城 勝

6. 前記以外の発明者

住 所 大阪府大阪市 1-3-45 (無職者)
氏 名 小 谷 勇 一 郎

手 続 補 正 書

昭和 48 年 4 月 18 日

特許庁長官 三宅 幸夫 殿

1. 事件の表示

昭和 48 年特許願第 10463 号

2. 発明の名称

新規なチアゾロベンズイミダゾール誘導体の製造法

3. 補正をする者

事件との関係	特許出願人
法 則	大阪市東区平野町 3 丁目 85 番地
名 義	吉富製薬株式会社
(6. 1. 2)	代表者 不破 泰

4. 代 理 人

住 所	大阪市東区平野町 3 丁目 85 番地
	吉富製薬株式会社内
氏 名	弁護士 高宮城 勝
	(6630)

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

特許 昭49-95997(4)

明細書第1頁14行目の「ベンズイミダゾール
、」の次に「融点173~175℃(分解)」を
挿入する。

以 上

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☒ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.